

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123759

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-322187

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 19.10.2001

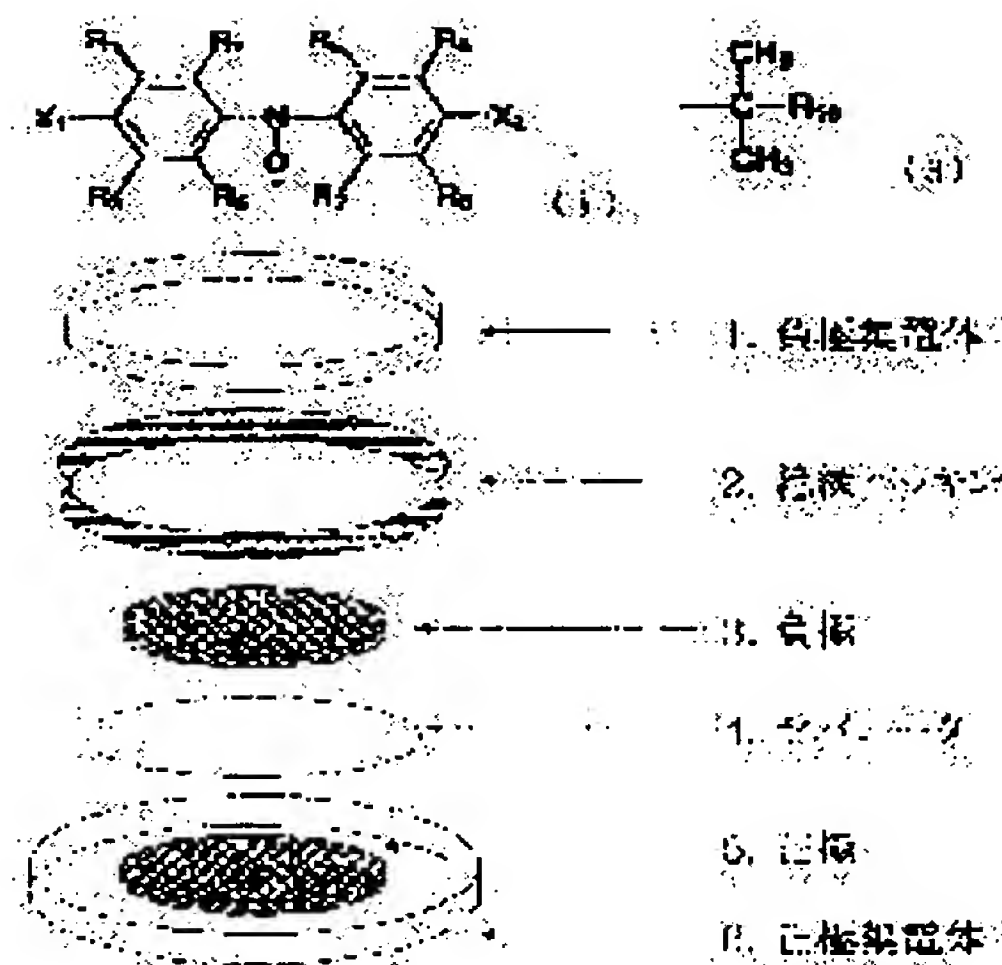
(72)Inventor : GANSA SHIGEYUKI
NAKAHARA KENTARO
MORIOKA YUKIKO
IRIYAMA JIRO
SATO MASA HARU

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having high energy density, and superior stability and safety in charging and discharging cycle with high capacity.

SOLUTION: In this secondary battery having at least a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte as components, an active material of at least one of the positive electrode and the negative electrode includes at least one compound selected from a group composed of radical compounds represented by the formula (1) and the like. In formula (1), X1 and X2 are independently a group of formula (3), an alkoxy group, a halogen atom, a hydroxy group or a cyano group, and R1-R8 are each independently a halogen atom or an alkyl group. In the formula (3), R10 is an alkyl group or an optionally substituted phenyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/60 | | H 0 1 M 4/60 | 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

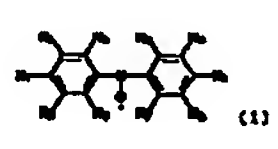
| | | | |
|----------|-----------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願2001-322187(P2001-322187) | (71)出願人 | 000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号 |
| (22)出願日 | 平成13年10月19日 (2001. 10. 19) | (72)発明者 | 岩左 繁之 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 中原 謙太郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 100088328 弁理士 金田 暢之 (外2名) |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

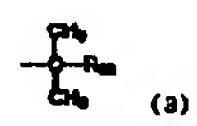
(57)【要約】
【課題】 エネルギー密度が高く、高容量で充放電サイクルの安定性、安全性に優れた二次電池を提供する。
【解決手段】 少なくとも正極、負極、電解質を構成要素とする二次電池において、正極および負極の少なくとも一方の活物質が、式(1)等で表されるラジカル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含む二次電池。

【化1】

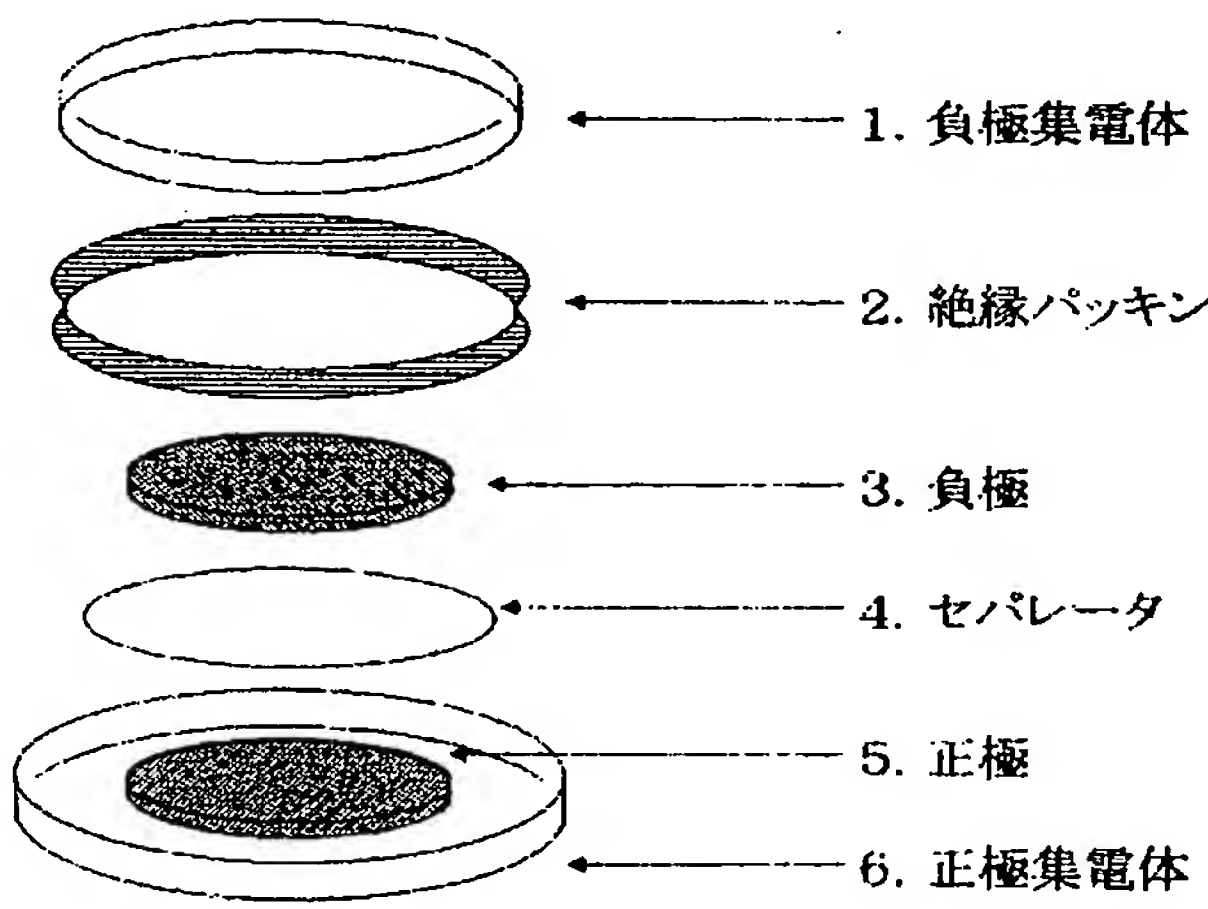


(式(1)において、X₁およびX₂はそれぞれ独立して式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁~R₈はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

【化2】



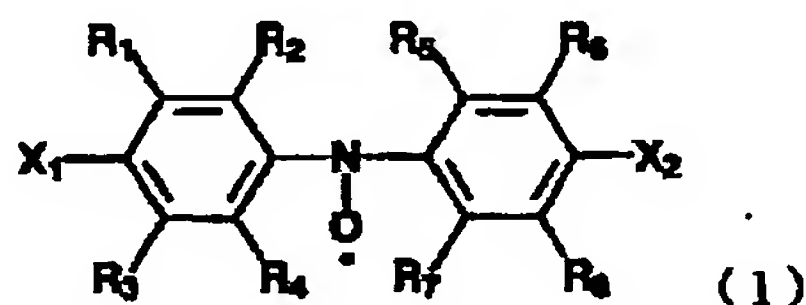
(式(3)において、R₁₀はアルキル基または置換もしくはは無置換のフェニル基を表す。)



【特許請求の範囲】

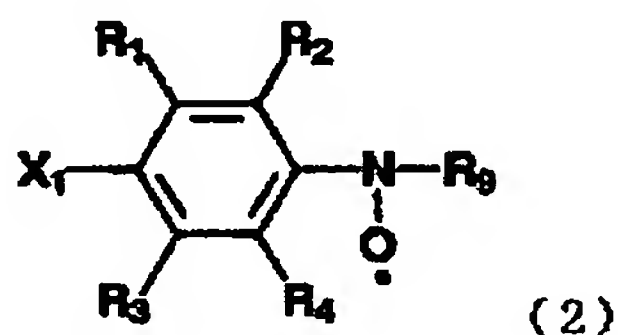
【請求項 1】 少なくとも正極、負極、電解質を構成要素とする二次電池において、正極および負極の少なくとも一方の活物質が、式（１）、式（２）、式（４）および式（５）で表されるラジカル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【化 1】



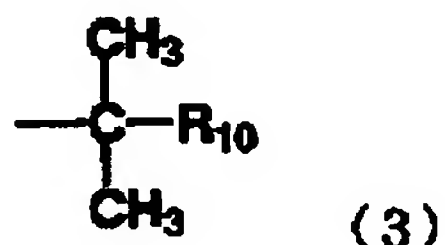
（式（１）において、X₁およびX₂はそれぞれ独立して式（３）で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、またはシアノ基を表し、R₁～R₈はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

【化 2】



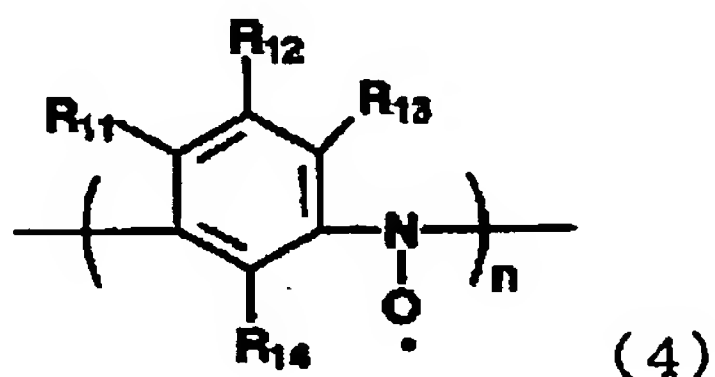
（式（２）において、X₁は式（３）で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、またはシアノ基を表し、R₁～R₄はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、R₉は式（３）で表される基を表す。）

【化 3】



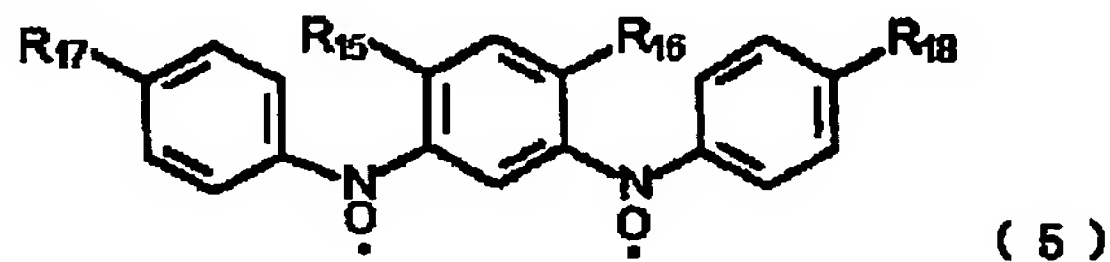
（式（３）において、R₁₀はアルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表す。）

【化 4】



（式（４）において、R₁₁～R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、nは自然数を表す。）

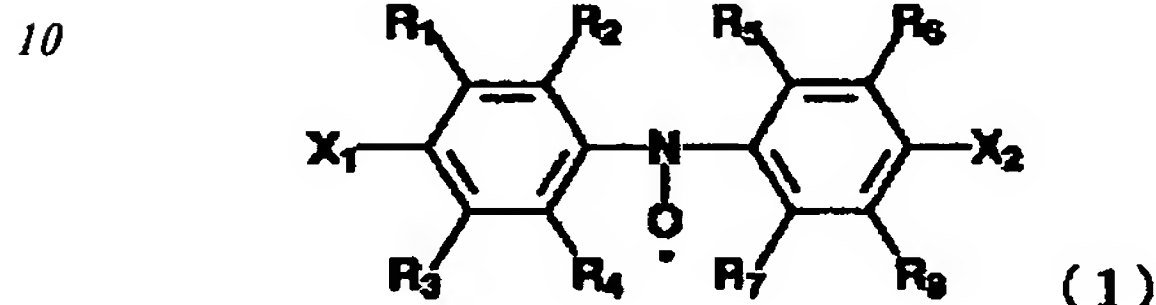
【化 5】



（式（５）において、R₁₅～R₁₈はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表す。）

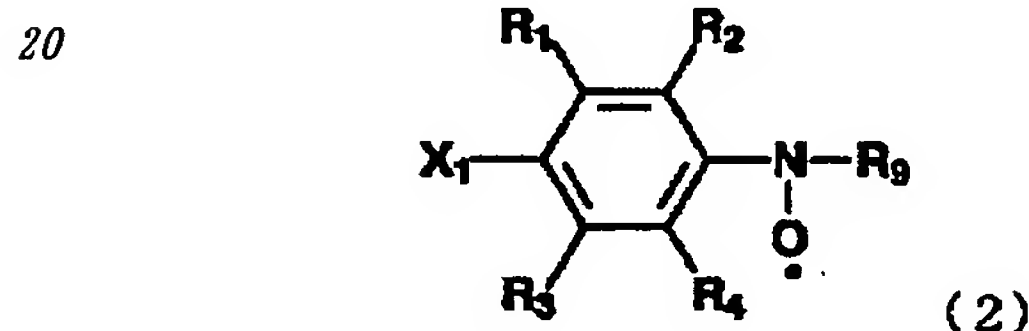
【請求項 2】 活物質の電極反応を利用する二次電池において、正極および負極の少なくとも一方の電極反応が式（１）、式（２）、式（４）、および式（５）で表されるラジカル化合物を反応物もしくは生成物とする電極反応であることを特徴とする二次電池。

【化 6】



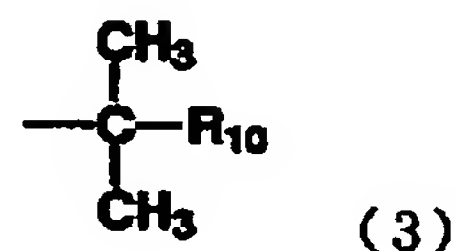
（式（１）において、X₁およびX₂はそれぞれ独立して式（３）で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁～R₈はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

【化 7】



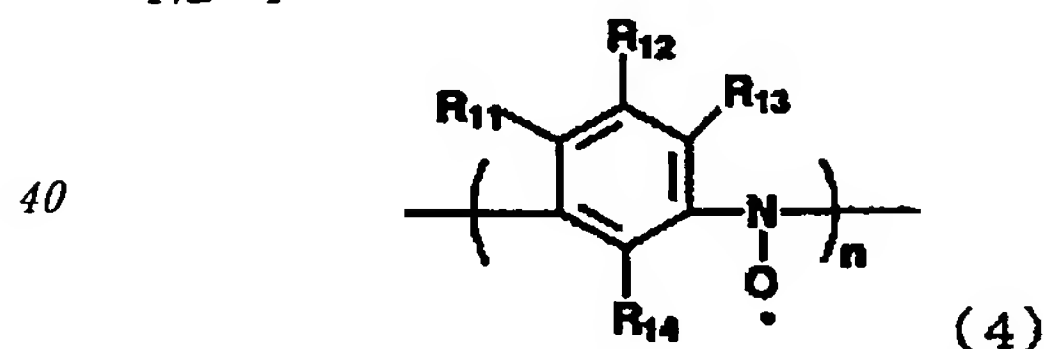
（式（２）において、X₁は式（３）で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁～R₄はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、R₉は式（３）で表される基を表す。）

【化 8】



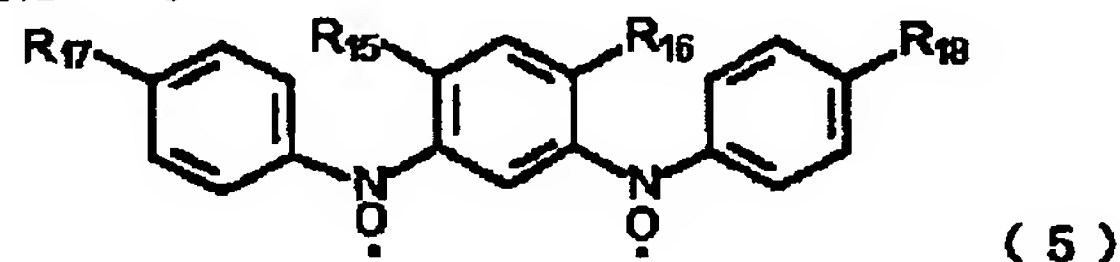
（式（３）において、R₁₀はアルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表す。）

【化 9】



（式（４）において、R₁₁～R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、nは自然数を表す。）

【化 10】



3

(式(5)において、 $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表す。)

【請求項3】 前記活物質が、正極活物質である請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 前記電極反応が、正極における電極反応である請求項2に記載の二次電池。

【請求項5】 前記電極反応が、前記ラジカル化合物と電解質カチオンとの結合を生成する放電反応と、該放電反応の逆反応による充電反応である請求項2または4に

記載の二次電池。

【請求項6】 前記電極反応が、前記ラジカル化合物と電解質アニオンとの結合を開裂する放電反応と、該放電反応の逆反応による充電反応である請求項2または4に

記載の二次電池。

【請求項7】 前記電解質カチオンが、リチウムイオンである請求項5に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は二次電池に関するものであり、特にエネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ノート型パソコン、携帯電話など小型あるいは携帯電子機器の急速な市場拡大に伴い、これらに用いられる電池に対して軽量化、容量化に対する要求が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が盛んに開発されている。なかでも、リチウムイオン二次電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな高容量電池として種々の電子機器に利用されている。このようなりチウムイオン二次電池は活物質として正極にマンガン酸リチウムやコバルト酸リチウムといったリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素を用いたものであり、これら活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0003】 しかしながら、このリチウムイオン二次電池は特に正極に比重の大きな金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量は充分とは言えず、より軽量の電極材料を用いて高容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第4,833,048号公報、および特許第2,715,778号公報にはジスルフィド結合を有する有機化合物を正極に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成、解離を伴う電気化学的酸化還元反応を電池の原理として利用したものである。この電池は硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする電極材料から構成されているため、高エネルギー密度の大容量電池という点において一定の効果を奏している。しかし、解離した結

4

合が再度結合する効率が小さいことや活物質の電解液への拡散のため、充放電サイクルを重ねると容量が低下しやすいという欠点がある。

【0004】 一方、同じく有機化合物を利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング、脱ドーピング反応を原理とした電池である。ここで述べるドーピング反応とは、導電性高分子の酸化もしくは還元によって生ずる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを、対イオンによって安定化させる反応のことである。一方、脱ドーピング反応とはその逆反応に相当し、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化もしくは還元する反応のことを示している。米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極もしくは負極の材料とする電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素といった比重の小さな元素のみから構成されたものであり、高容量電池として開発が期待された。しかし、導電性高分子には、酸化還元によって生じるエキシトンが π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質がある。これは発生するエキシトンの濃度に限界をもたらすものであり、電池の容量を制限するものである。このため、導電性高分子を電極材料とする電池では軽量化という点では一定の効果を奏しているものの、大容量という点からは不十分である。

【0005】 以上述べてきたように、高容量電池を実現するために、遷移金属含有活物質を利用しない様々な電池の提案がなされている。しかし、エネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた電池は未だ得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記で述べたように、正極に遷移金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きいため、現状を上回る高容量電池の製造が原理的に困難であった。このため、高容量電池を実現するために、遷移金属含有活物質を利用しない様々な電池の提案がなされているが、エネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた電池は未だ得られていない。本発明は、エネルギー密度が高く、高容量で充放電サイクルの安定性に優れた新規な二次電池を提供することを課題としている。

【0007】

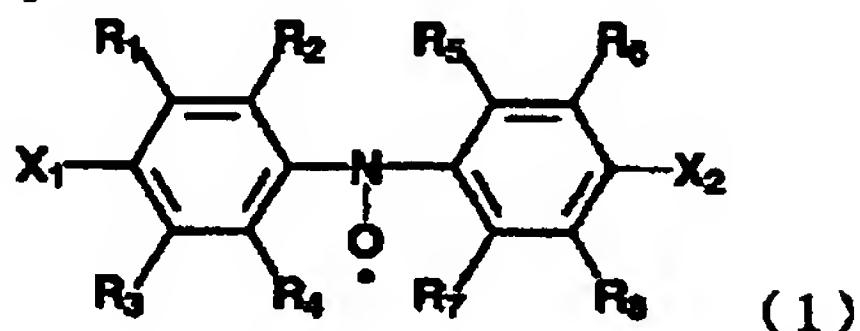
【課題を解決するための手段】 発明者らは鋭意研究の結果、前記課題は、電極の活物質として式(1)、式(2)、式(4)、または式(5)で表される化合物を用いることにより解決できることを見出した。

【0008】 すなわち本発明は、少なくとも正極、負極、電解質を構成要素とする二次電池において、正極および負極の少なくとも一方の活物質が、式(1)、式(2)、式(4)、および式(5)で表されるラジカル

化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする二次電池である。

【0009】

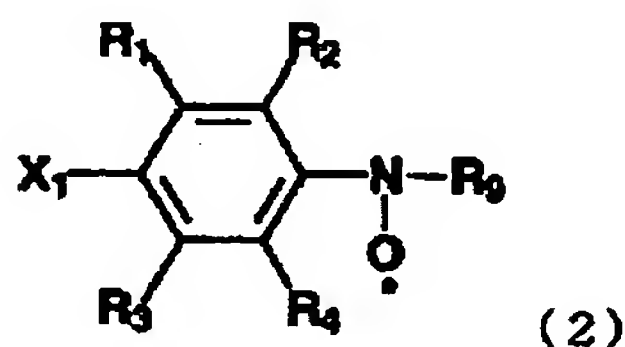
【化11】



【0010】(式(1)において、X₁およびX₂はそれぞれ独立して式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁~R₈はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

【0011】

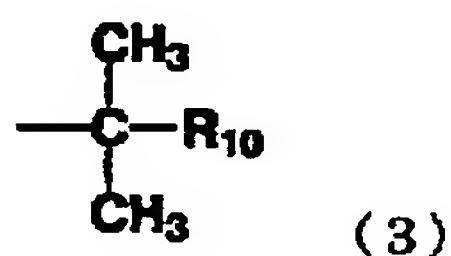
【化12】



【0012】(式(2)において、X₁は式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁~R₄はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、R₉は式(3)で表される基を表す。)

【0013】

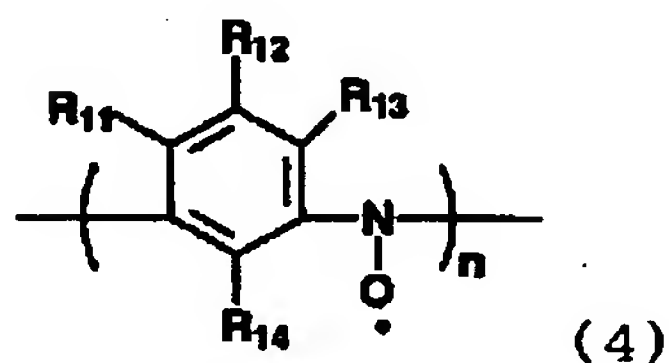
【化13】



【0014】(式(3)において、R₁₀はアルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表す。)

【0015】

【化14】



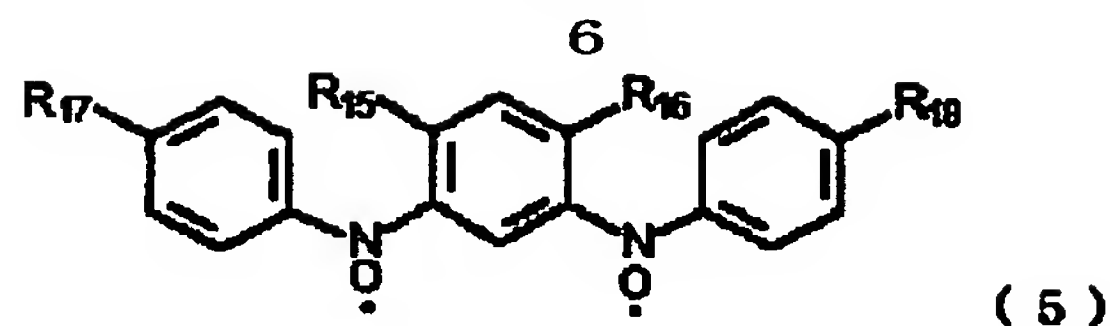
【0016】(式(4)において、R₁₁~R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、nは自然数を表す。)

【0017】

【化15】

(4)

特開2003-123759

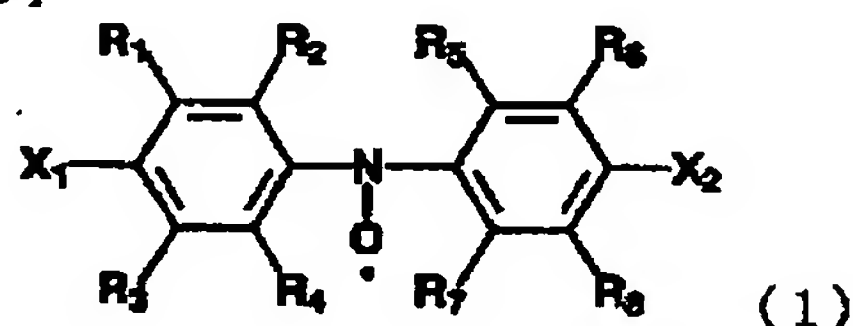


【0018】(式(5)において、R₁₅~R₁₈はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表す。)

また本発明は、活物質の電極反応を利用する二次電池において、正極および負極の少なくとも一方の電極反応が式(1)、式(2)、式(4)、または式(5)で表されるラジカル化合物を反応物もしくは生成物とする電極反応であることを特徴とする二次電池である。

【0019】

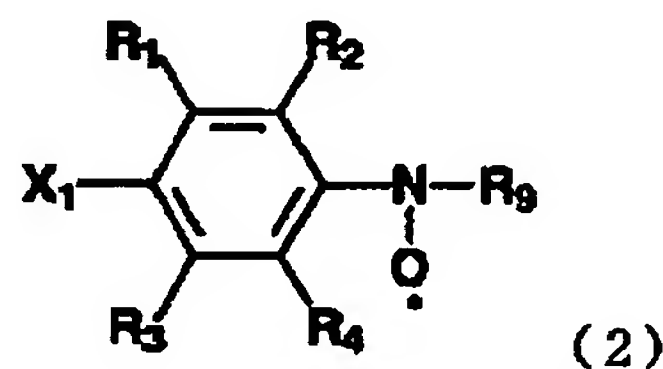
【化16】



【0020】(式(1)において、X₁およびX₂はそれぞれ独立して式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁~R₈はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

【0021】

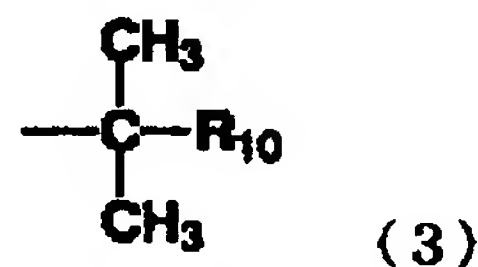
【化17】



【0022】(式(2)において、X₁は式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表し、R₁~R₄はそれぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、R₉は式(3)で表される基を表す。)

【0023】

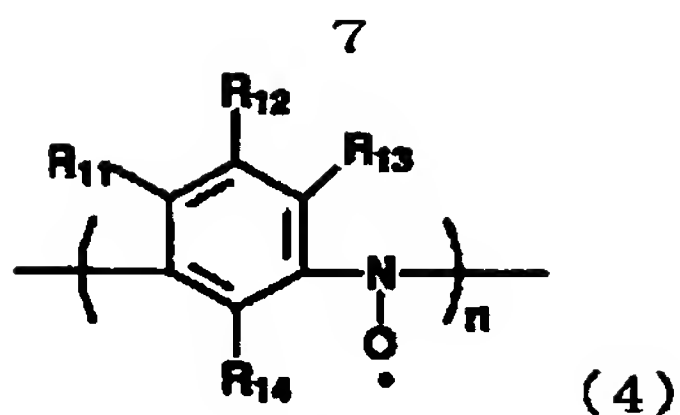
【化18】



【0024】(式(3)において、R₁₀はアルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表す。)

【0025】

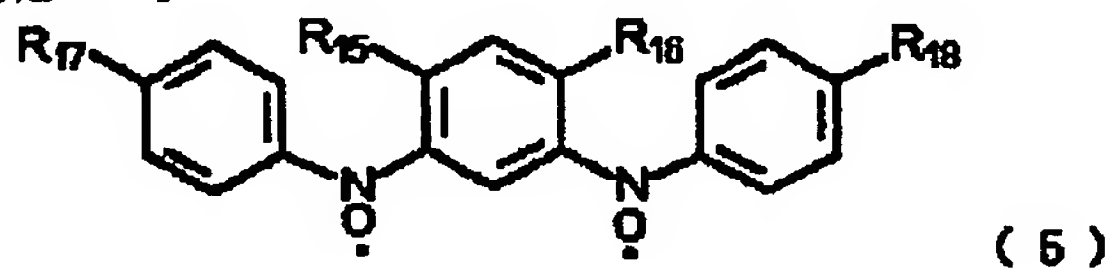
【化19】



【0026】(式(4)において、 $R_{11} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン原子を表し、 n は自然数を表す。)

【0027】

【化20】



【0028】(式(5)において、 $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表す。)

本発明においては、前記活物質が、正極活物質であることが好ましい。

【0029】また、前記電極反応が、正極における電極反応であることが好ましい。

【0030】前記電極反応が正極における電極反応である場合、前記電極反応が、前記ラジカル化合物と電解質カチオンとの結合を生成する放電反応と、該放電反応の逆反応による充電反応であることができる。このとき、前記電解質カチオンが、リチウムイオンであることが好ましい。

【0031】また、前記電極反応が正極における電極反応である場合、前記電極反応が、前記ラジカル化合物と電解質アニオンとの結合を開裂する放電反応と、該放電反応の逆反応による充電反応であることもできる。

【0032】本発明は、上記の化合物が電極活物質として優れていることを見出したことに基づいてなされたものである。これら化合物は、炭素、窒素、水素、酸素からなり、質量の小さい元素のみから構成することができる。このため、活物質の質量を小さくできるため、これを用い電池を作製した場合、質量当たりのエネルギー密度が大きな電池が得られる。また、本発明の二次電池の電極反応は、式(1)、式(2)、式(4)、または式(5)で表される化合物(以下場合により、ニトロキシルラジカル化合物という。)の酸化還元反応であるが、副反応がほとんどおこらず、100%の割合で可逆におこる安定した反応であり、さらに活物質の電解液などへの拡散による活物質の減少がおこりにくいため、サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。

【0033】電池において電極活物質は電極反応により酸化もしくは還元されるため、電極活物質は出発状態と酸化もしくは還元状態の二つの状態を取る。本発明では活物質は出発状態と酸化もしくは還元された状態の何れかの状態で、式(1)、式(2)、式(4)、または式

(5)で表される構造をとる。

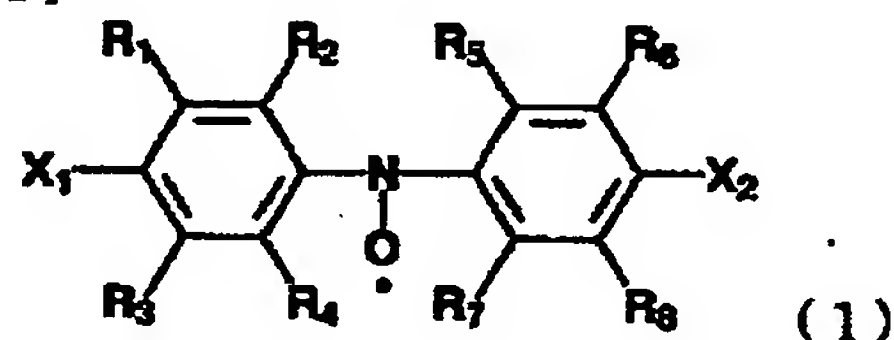
【0034】充放電のメカニズムとしては、活物質であるニトロキシルラジカルを有する化合物が、電極反応によってラジカルの状態とイオンの状態との間で可逆的に変化して電荷を蓄積、放出する。また、本発明では、正極、もしくは負極での電極反応に、前記ニトロキシルラジカル化合物が直接寄与しており、これらを活物質材料として用いる電極は正極もしくは負極のいずれかに限定されるものではない。ただし、エネルギー密度の観点から、特に正極の電極活物質として用いることが好ましい。本発明において、電解質カチオンは特に限定されないが、高容量が得られるという点から特にリチウムイオンが好ましい。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明では活物質として式(1)で表される化合物を用いることができる。

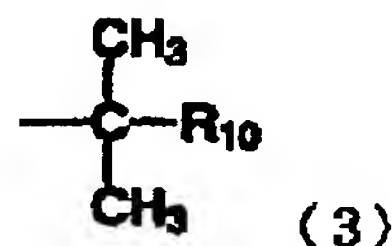
【0036】

【化21】



【0037】

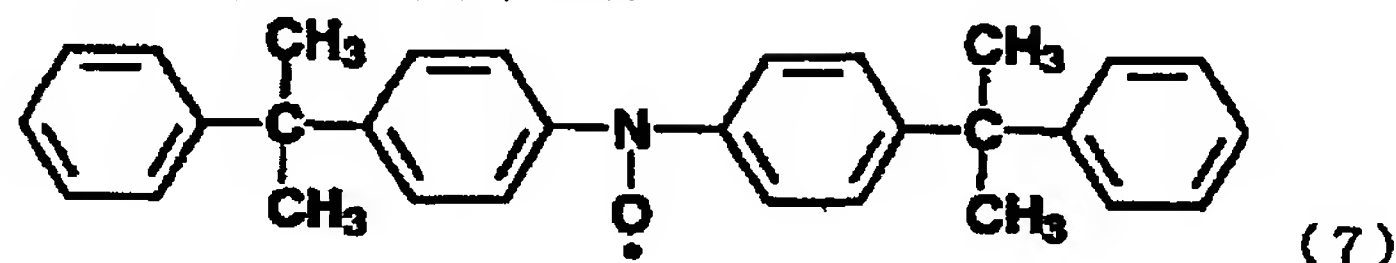
【化22】



【0038】式(1)において、 X_1 、 X_2 は、同一であっても異なっていてもよく、式(3)で表される基(式(3)において R_{10} はアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基を表す)、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基を表す。 X_1 、 X_2 は、より具体的には、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジメチルヘプチル基などの三級アルキル基、2-(2-フェニル)プロピル基、2-(2-トリル)プロピル基、2-(2-フルオロフェニル)プロピル基、2-(2-クロロフェニル)プロピル基、2-(2-ブロモフェニル)プロピル基、2-(2-ヨードフェニル)プロピル基などのフェニル基置換三級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基等を表す。また、 R_1 から R_8 は同一であっても異なっていてもよく、水素原子もしくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、

オクチル基等のアルキル基を表す。X₁、X₂が、式(3)で表される基でR₁₀がアルキル基の場合、また、アルコキシ基の場合、そのアルキル基、アルコキシ基の炭素数は1から8が好ましい。また、R₁からR₈がアルキル基の場合も同様に、そのアルキル基の炭素数は1から8が好ましい。これは、それより大きな炭素数の場合、分子量が大きくなり、活物質の重さあたりの電池容量密度が小さくなる点で不利だからである。

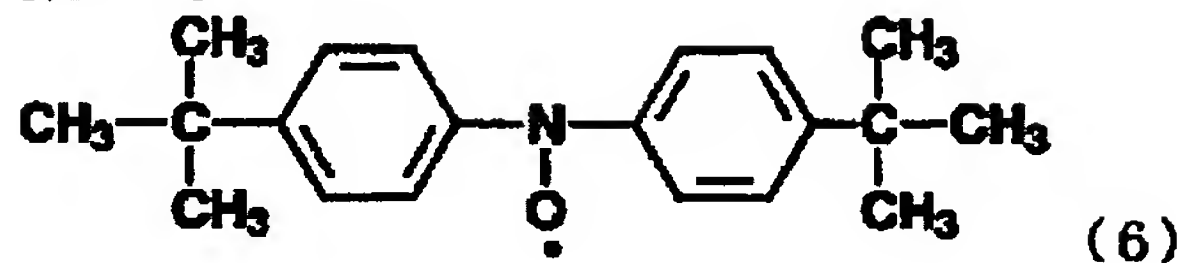
【0039】式(1)で表される化合物の具体的な化合物の例としては、化学式(6)から(9)に示す化合物



が挙げられる。

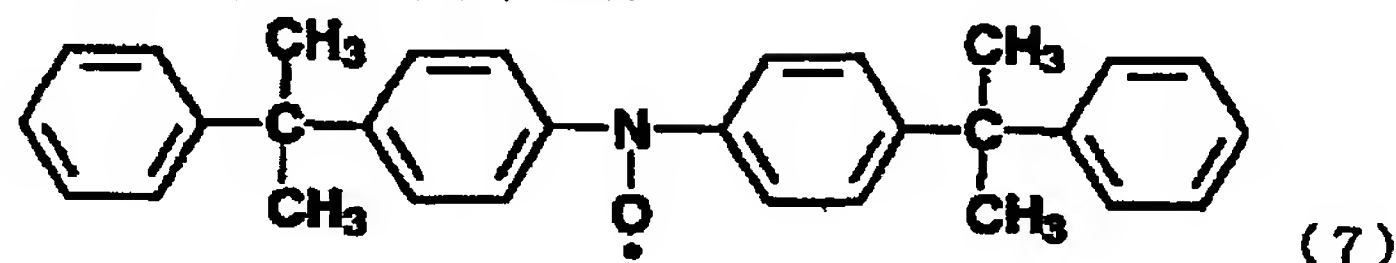
【0040】

【化23】



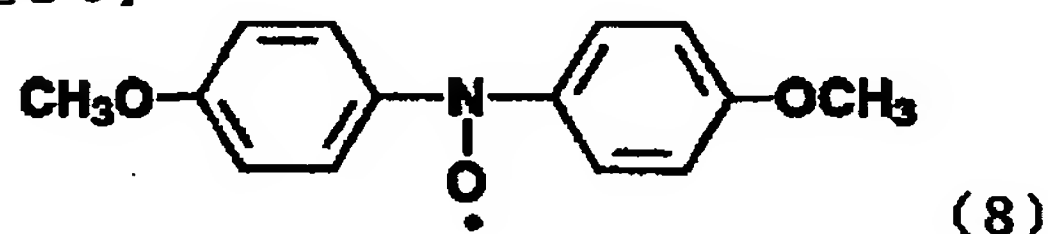
【0041】

【化24】



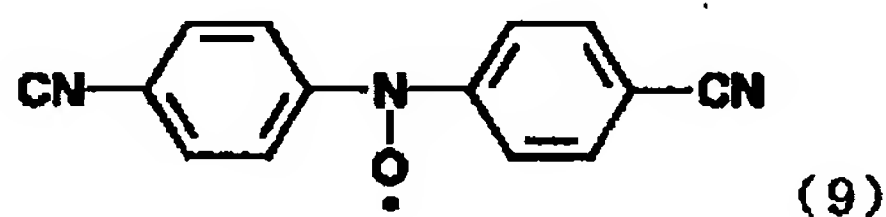
【0042】

【化25】



【0043】

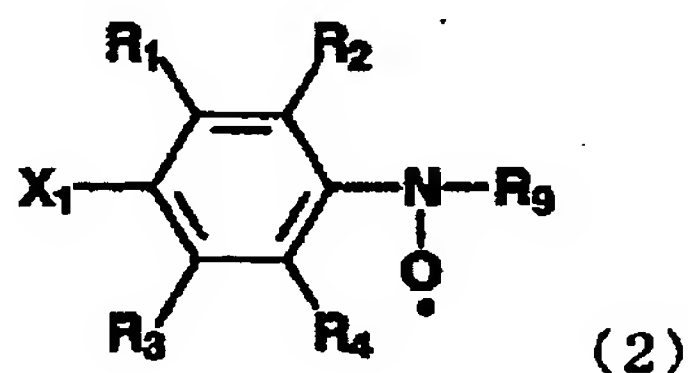
【化26】



【0044】また、本発明では活物質として式(2)で表される化合物を用いることができる。

【0045】

【化27】



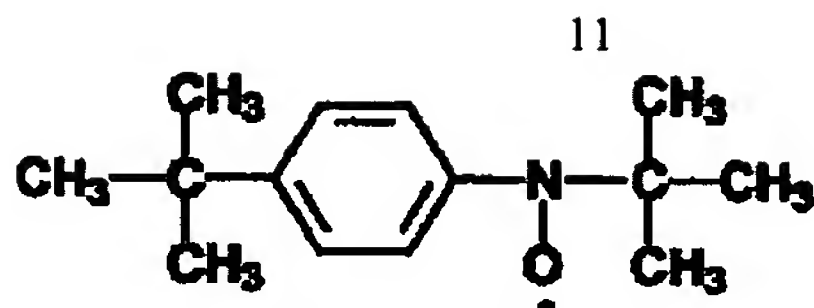
【0046】式(2)において、X₁は、式(3)で表される基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはシアノ基を表す。X₁、より具体的には、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジメチルヘプチル基などの三級アルキル基、2-(2-フェニル)プロピル基、2-(2-トリル)プロピル基、2-(2-フルオロフェニル)プロピル基、2-(2-フルオロフェニル)プロピル基、2-(2-クロロフェニル)プロピル基、2-(2-ブロモフェニル)プロピル基、2-(2-ヨードフェニル)プロピル基などのフェニル基置換三級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ

基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基等を表す。また、R₁からR₄は同一であっても異なってもよく、水素原子もしくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基を表す。R₉は式(3)で表される基を表すが、具体的には、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジメチルヘプチル基などの三級アルキル基、2-(2-フェニル)プロピル基、2-(2-トリル)プロピル基、2-(2-フルオロフェニル)プロピル基、2-(2-フルオロフェニル)プロピル基、2-(2-クロロフェニル)プロピル基、2-(2-ブロモフェニル)プロピル基、2-(2-ヨードフェニル)プロピル基などのフェニル基置換三級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基等を表す。式

(2)で表される化合物の具体的な化合物の例としては、化学式(10)から(14)に示す化合物が挙げられる。X₁が、式(3)で表される基でR₁₀がアルキル基の場合、また、アルコキシ基の場合、そのアルキル基、アルコキシ基の炭素数は1から8が好ましい。また、R₁からR₄がアルキル基の場合も同様に、そのアルキル基の炭素数は1から8が好ましい。これは、それより大きな炭素数の場合、分子量が大きくなり、活物質の重さあたりの電池容量密度が小さくなる点で不利だからである。

【0047】

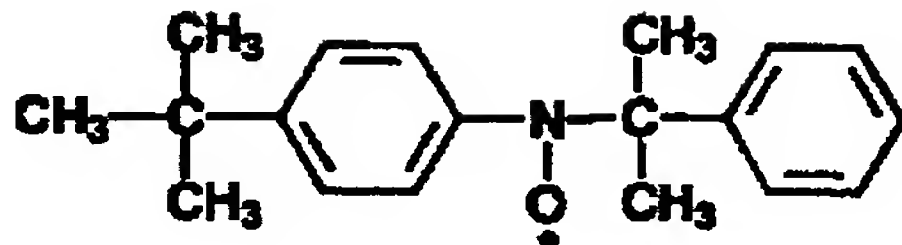
【化28】



【0048】

【化29】

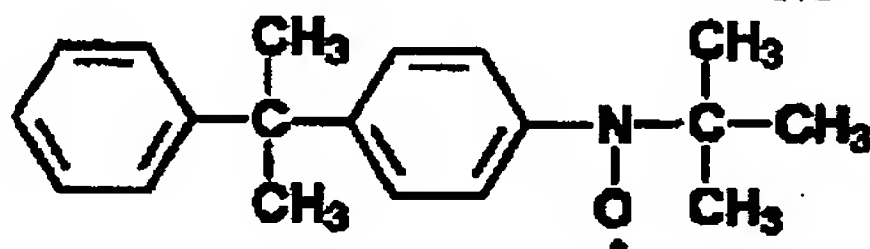
(10)



(11)

【0049】

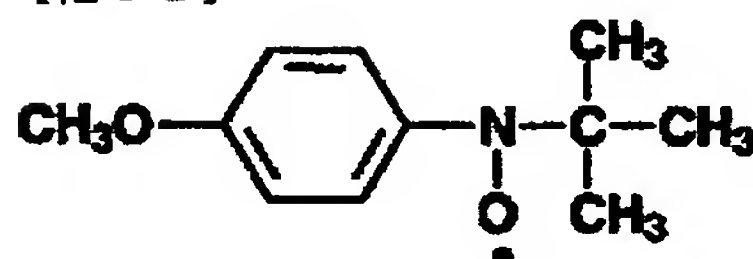
10 【化30】



(12)

【0050】

【化31】



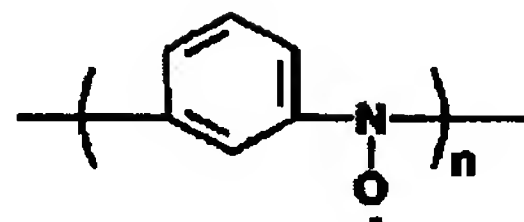
(13)

20

5) から (19) に示す化合物が挙げられる。

【0055】

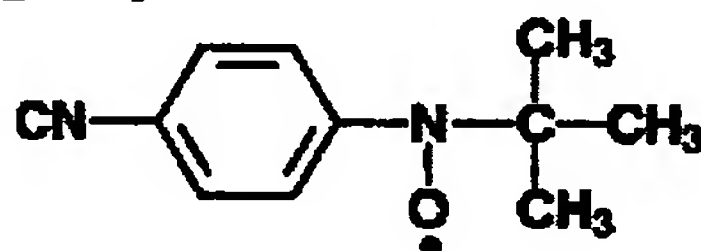
【化34】



(15)

【0051】

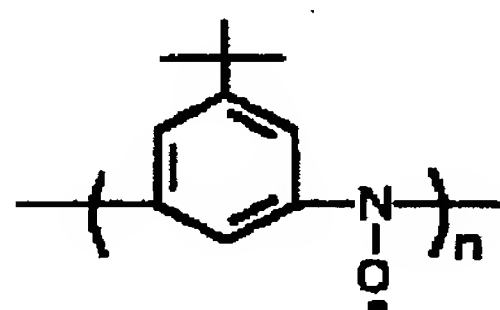
【化32】



(14)

【0056】

【化35】

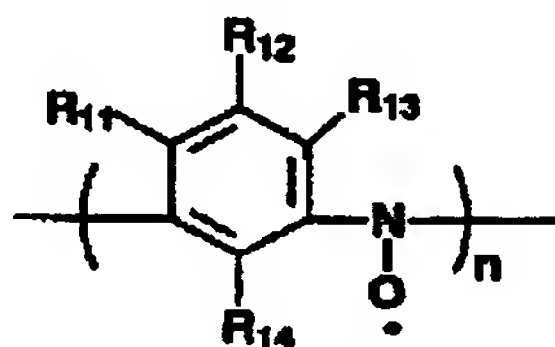


(16)

【0052】また、本発明では活物質として式(4)で表される化合物を用いることもできる。

【0053】

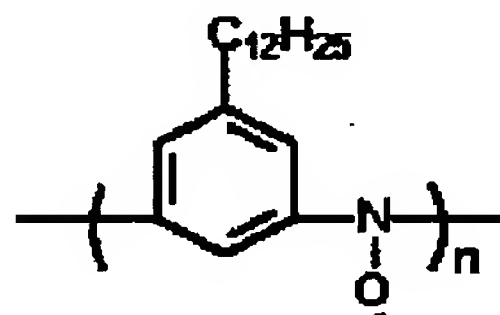
【化33】



(4)

【0057】

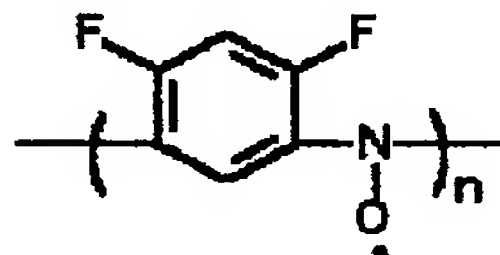
【化36】



(17)

【0058】

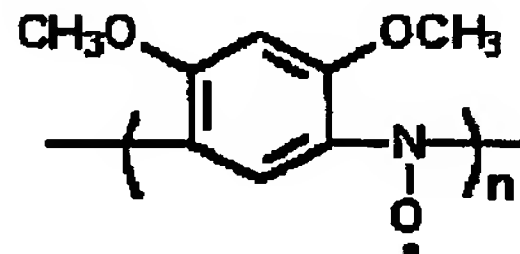
【化37】



(18)

【0059】

【化38】



(19)

【0054】式(4)において、R₁₁からR₁₄は同一であっても異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基等を表す。R₁₁からR₁₄が、アルキル基の場合、もしくはアルコキシ基の場合、そのアルキル基、アルコキシ基の炭素数は1から8が好ましい。これは、それより大きな炭素数の場合、分子量が大きくなり、活物質の重さあたりの電池容量密度が小さくなる点で不利だからである。式(4)で表される化合物の具体的な化合物の例としては、化学式(1

40

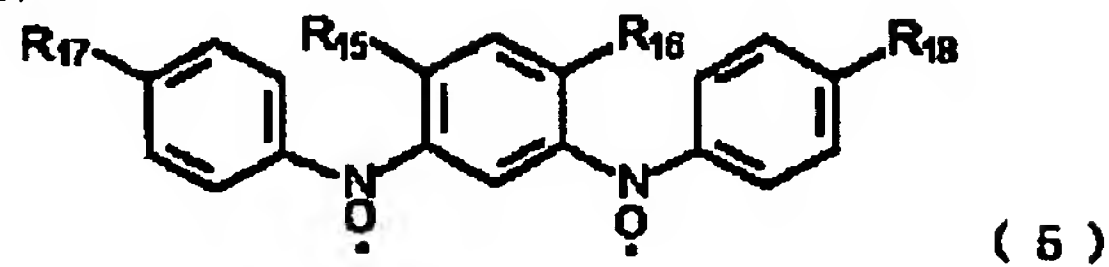
50

【0060】上述の式中、nは自然数を表す。式(4)で表される化合物において分子量はとくに限定されない。

【0061】また、本発明では活物質として式(5)で表される化合物を用いることもできる。

【0062】

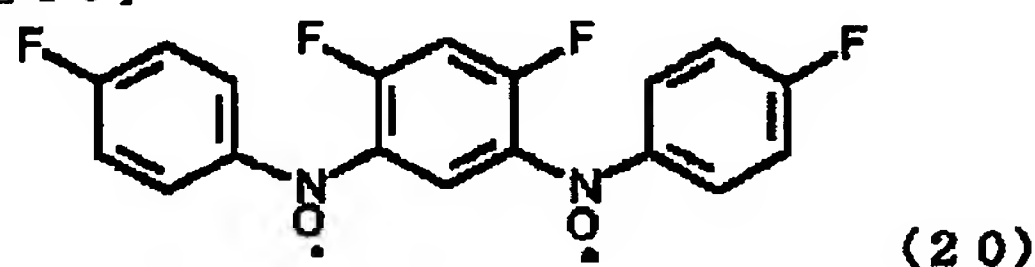
【化39】



【0063】(式(5)において、R₁₅~R₁₈はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基等を表す。) R₁₅からR₁₈が、アルキル基の場合、もしくはアルコキシ基の場合、そのアルキル基、アルコキシ基の炭素数は1から8が好ましい。これは、それより大きな炭素数の場合、分子量が大きくなり、活物質の重さあたりの電池容量密度が小さくなる点で不利だからである。式(5)で表される化合物の具体的な化合物の例としては、化学式(20)から(23)に示す化合物が挙げられる。

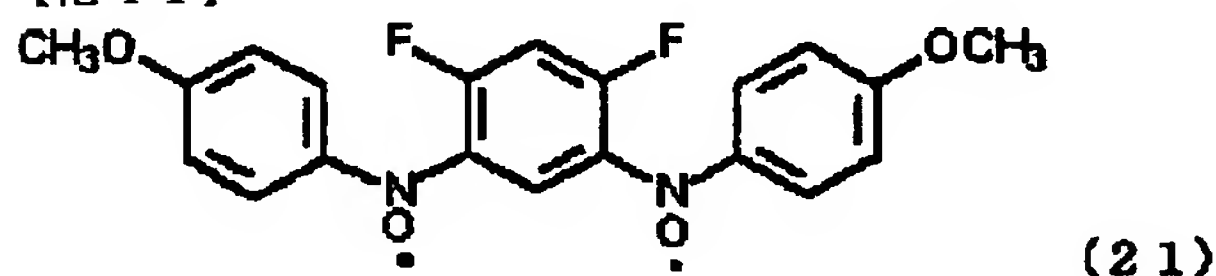
【0064】

【化40】



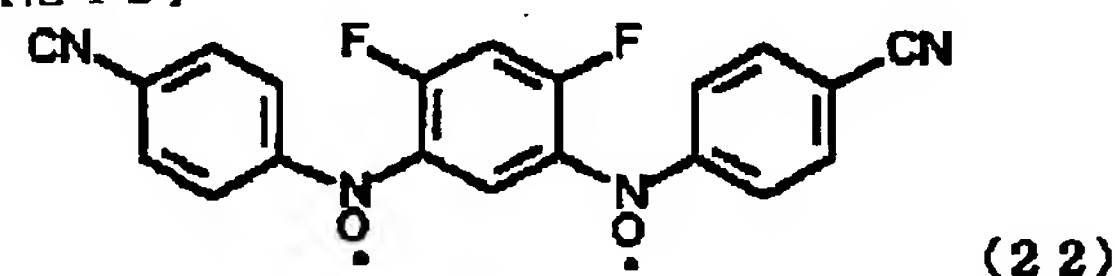
【0065】

【化41】



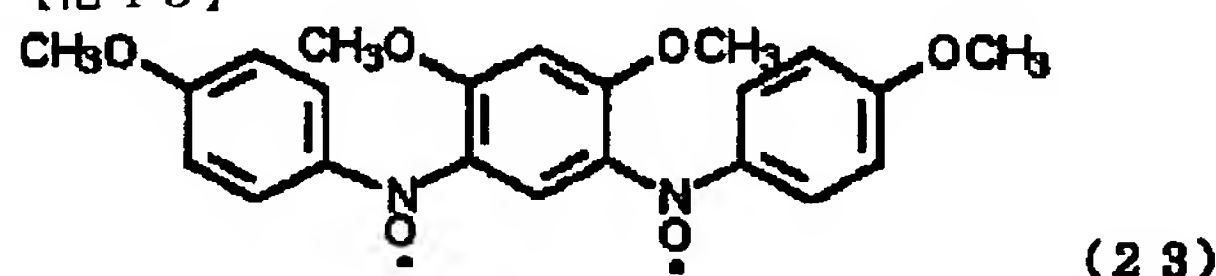
【0066】

【化42】



【0067】

【化43】



【0068】前記ニトロキシルラジカル化合物の合成法としては、対応するアミン化合物をm-クロロ過安息香酸などの過安息香酸類、過酸化水素水等の酸化剤によ

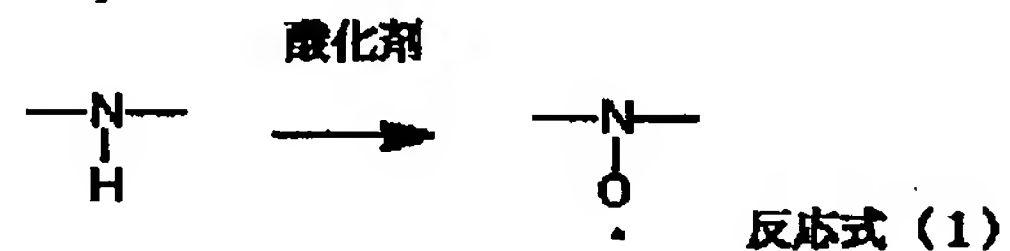
り、酸化することにより得ることができる(反応式

(1))。たとえば、式(8)の構造をもつ4,4'-ジメトキシジフェニルニトロキシドの合成は、対応するアミンである4,4'-ジメトキシジフェニルアミンを過安息香酸で酸化することにより得ることができる

[(1964年、テトラヒドロニレター、第3945頁(Tetrahydron Letters, P3945, 1964)]に記載されている。他の化合物に関しても、同様に対応するアミンの酸化により得ることができる。

10 【0069】

【化44】



【0070】本発明の電池において活物質は固体状態であっても、また、電解質へ溶解または分散した状態であってもよい。ただし、固体状態で用いる場合、電解液への溶解による容量低下が少ないため、電解液に対し不溶性または低溶解性のものが好ましい。また、本発明の電池において活物質である前記ニトロキシルラジカル化合物は、単独で用いることができるが、二種類以上を組み合わせる用いても良い。また、他の活物質と組み合わせる用いても良い。

【0071】本発明の電池は正極または負極の一方の電極反応、または両方の電極反応における活物質として前記ニトロキシルラジカル化合物を用いるが、このうち、一方の電極反応にのみ活物質として用いる場合、もう一方の電極に電池の活物質として従来公知のものが利用できる。

【0072】例えば負極に前記ニトロキシルラジカル化合物を用いる場合には、正極として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、および導電性高分子等が用いられる。ここで、金属酸化物としては例えばLiMnO₂、Li_xMn₂O₄ (0<x<2)等のマンガン酸リチウムあるいはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、MnO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、あるいはLi_xV₂O₅ (0<x<2)等が、ジスルフィド化合物としてはジチオグリコール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール等が、また、導電性高分子にはポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。本発明ではこれらの正極材料を単独、もしくは組み合わせる使用することもできる。また、従来公知の活物質と前記ニトロキシルラジカル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0073】一方、前記ニトロキシルラジカル化合物を正極に用いた場合には負極としてグラファイトや非晶質カーボン、リチウム金属やリチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、導電性高分子等を用いることができる。こ

これらの形状としては特に限定されず、例えばリチウム金属では薄膜状のものに限らず、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等であっても良い。また、これらの負極活物質を単独、もしくは組み合わせて使用できる。また、従来公知の活物質と前記ニトロキシラジカル化合物を組み合わせて用いても良い。

【0074】前記ニトロキシラジカル化合物を用いて電極を形成する場合に、インピーダンスを低下させる目的で、補助導電材やイオン伝導補助材を混合させることもできる。これらの材料としては、補助導電材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられ、イオン伝導補助材としては高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等が挙げられる。

【0075】電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。このような結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドテトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0076】電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を助ける触媒を用いることもできる。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、金属イオン錯体等が挙げられる。

【0077】負極集電体、正極集電体として、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。一方、上記の正極、および負極が接触しないように多孔質フィルムからなるセパレーターや不織布を用いることもできる。

【0078】本発明において、電解質は、負極と正極の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有していることが好ましい。電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。電解質塩として、例えば LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

【0079】また、電解液に溶剤を用いる場合、溶剤と

しては例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。これらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。

【0080】さらに、本発明では電解質として固体電解質を用いることもできる。これら固体電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンエチレン共重合体、フッ化ビニリデンモノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデントリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリルメチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルメチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルアクリル酸共重合体、アクリロニトリルビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドプロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみをそのまま用いても良い。

【0081】本発明において、電池の形状は特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。電池形状としては、電極積層体、あるいは巻回体を金属ケース、樹脂ケース、あるいはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等によって封止したもの等が挙げられ、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等で作製されるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0082】電池の製造方法としては特に限定されず、材料に応じて様々な方法を用いることができる。例えば、活物質に溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗布し、加熱もしくは常温で溶剤を揮発させたのちに、対極、セパレータを挟んで積層または巻回して外装体で包み、電解液を注入して封止するといった方法である。スラリー化のための溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等のアミン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素等が挙げられる。

【0083】電池を製造する際には、活物質として前記ニトロキシラジカル化合物そのものを用いて電池を製造する場合と、電極反応によって前記ニトロキシラジカル化合物に変化する化合物を用いて電池を製造する場合とがある。このような電極反応によって前記ニトロキシラジカル化合物に変化する化合物の例としては、アニオンとリチウムイオンやナトリウムイオンといった電解質カチオンとからなるリチウム塩やナトリウム塩、あるいは、カチオンと PF_6^- や BF_4^- といった電解質アニオンとからなる塩などが挙げられる。

【0084】本発明に於いて、電極からのリードの取り出し、外装等のその他の製造条件は二次電池の製造方法として従来公知の方法を用いることができる。

【0085】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

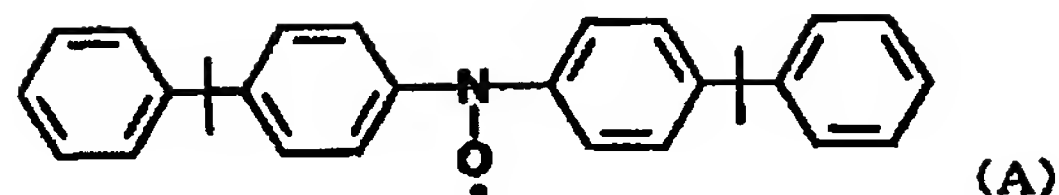
【0086】（実施例1）下記に示した化学式（A）の構造を有する化合物（A）50mg、グラファイト粉末200mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢を用い混練する。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸により、厚さ約200 μm の薄膜とした。これを、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜き、コイン電池用電極として成型した。

【0087】次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませる。電解液としては、1mol/lの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（混合比3：7）を用いた。電解液を含浸させた電極は、正極集電体上に置き、その上に同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータを積層する。さらに負極となるリチウム張り合わせ銅箔を積層し、絶縁パッキンで被覆された負極集電体を重ね合わせる。こうして作られた積層体は、かしめ機によって圧力を加え、密閉型のコイン型電池とした。

【0088】以上のように作製した正極活物質として化合物（A）、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を、0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.2V付近で2時間一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.5Vまで低下したところで再び充電を行い、さらに、4.0～2.5Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても放電時に3.2V付近で電圧が一定になることを確認した。

【0089】

【化45】



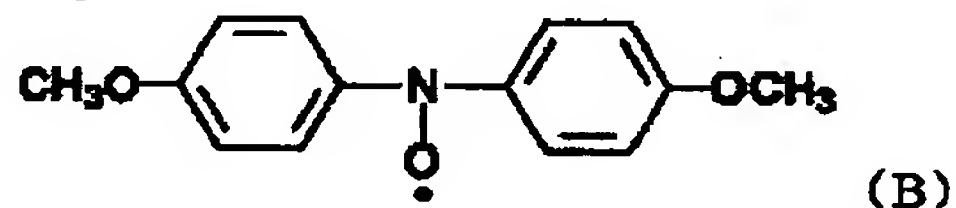
【0090】（実施例2）実施例1と同様に、但し化合物（A）の代わりに下記の化学式（B）の構造を有する化合物（B）25mgを用い、コイン電池用電極を作製した。この電極を用い、実施例1と同様に、電解液（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （1mol/l）含有エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（3：

7））、セパレーター、正極集電体、負極（金属リチウム）、負極集電体を用いて密閉型コイン電池を組み立てた。

【0091】以上のように作製した正極活物質として化合物（B）、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を用いて、0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は3.1Vで約100分間一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.5Vまで低下したところで再び充電を行い、さらに、4.0～2.5Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても放電時に3.1V付近で電圧が一定になることを確認した。

【0092】

【化46】



【0093】（実施例3）実施例1と同様に、但し化合物（A）の代わりに下記の化学式（C）の構造を有する化合物（C）25mgを用い、コイン電池用電極を作製した。この電極を用い、実施例1と同様に、電解液（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （1mol/l）含有エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（3：

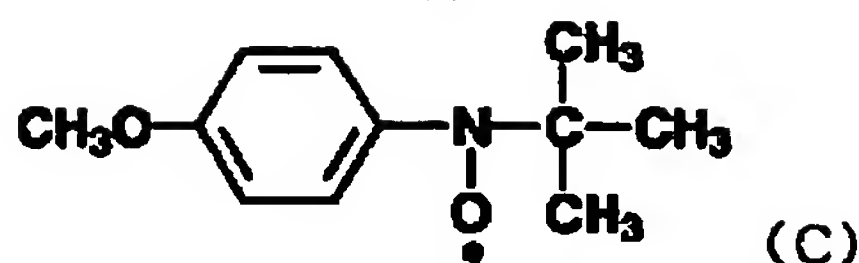
7））、セパレーター、正極集電体、負極（金属リチウム）、負極集電体を用いて密閉型コイン電池を組み立てた。

【0094】以上のように作製した正極活物質として化合物（C）、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧は2.8Vで約90分間一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.0Vまで低下したところで再び充電を行い、さらに4.0～2.0Vの範囲で充放電を10回繰り返した。その結果、繰り返し充放電を行っても放電時に2.8V付近で電圧が一定になることを確認した。

【0095】

【化47】

19



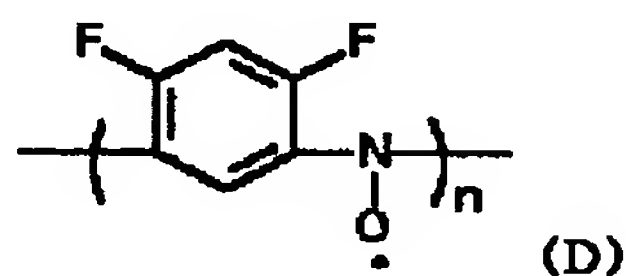
【0096】（実施例4）実施例1と同様に、但し化合物〈A〉の代わりに下記の化学式（D）の構造を有する高分子化合物〈D〉25mgを用い、コイン電池用電極を作製した。この電極を用い、実施例1と同様に、電解液（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （1mol/l）含有エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液

（3：7））、セパレーター、正極集電体、負極（金属リチウム）、負極集電体を用いて密閉型コイン電池を組み立てた。

【0097】以上のように作製した正極活物質として高分子化合物〈D〉、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、4.5時間3.0Vで電圧は一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.0Vまで低下したところで再び充電を行った。さらに同様に充放電を繰り返すことによりサイクル試験を行った。充放電範囲4.0～2.0V、評価温度は20℃とした。この試験の結果、1回めの放電容量（正極の重量あたり）は、144mAh/g、50回目の放電容量は141mAh/gであった。（50回目の放電容量）／（1回目の放電容量）は98%だった。

【0098】

【化48】



【0099】（実施例5）実施例1と同様に、但し化合物〈A〉の代わりに下記の化学式（E）の構造を有する高分子化合物〈E〉50mgを用い、コイン電池用電極を作製した。この電極を用い、実施例1と同様に、電解液（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （1mol/l）含有エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液

（3：7））、セパレーター、正極集電体、負極（金属リチウム）、負極集電体を用いて密閉型コイン電池を組み立てた。

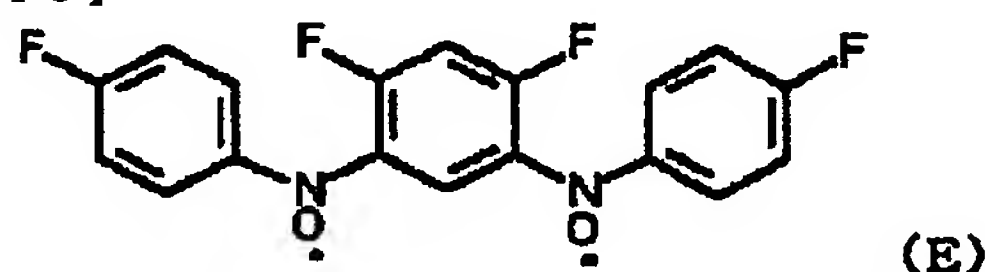
【0100】以上のように作製した正極活物質として高分子化合物〈E〉、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、3.8時間3.0Vで電圧は一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.0Vまで低下したところで再び充電を行った。さらに同様に充放電を繰り返すことによりサイクル試験を行った。充放電範囲4.0～2.0V、評価温度は20℃とした。この試験

20

の結果、1回めの放電容量（正極の重量あたり）は、106mAh/g、50回目の放電容量は105mAh/gであった。（50回目の放電容量）／（1回目の放電容量）は99.1%だった。

【0101】

【化49】



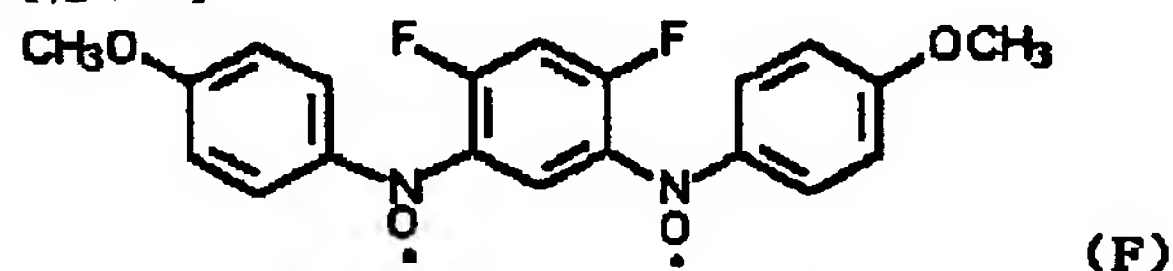
【0102】（実施例6）実施例1と同様に、但し化合物〈A〉の代わりに下記の化学式（F）の構造を有する高分子化合物〈F〉25mgを用い、コイン電池用電極を作製した。この電極を用い、実施例1と同様に、電解液（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （1mol/l）含有エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液

（3：7））、セパレーター、正極集電体、負極（金属リチウム）、負極集電体を用いて密閉型コイン電池を組み立てた。

【0103】以上のように作製した正極活物質として高分子化合物〈F〉、負極活物質として金属リチウムを用いた電池を0.1mAの定電流で電圧が4.0Vになるまで充電した。つづいて、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、1.5時間2.9Vで電圧は一定となり、その後急激に低下した。電圧が2.0Vまで低下したところで再び充電を行った。さらに同様に充放電を繰り返すことによりサイクル試験を行った。充放電範囲4.0～2.0V、評価温度は20℃とした。この試験の結果、1回めの放電容量（正極の重量あたり）は、104mAh/g、50回目の放電容量は103mAh/gであった。（50回目の放電容量）／（1回目の放電容量）は99%だった。

【0104】

【化50】



【0105】（参考例）グラファイト粉末225mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ25mgを測り採り、メノウ乳鉢を用い混練する。10分ほど乾式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延伸すると、厚さ215μmの薄型電極板が得られる。薄型電極板は、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜き、ニトロキシラジカル化合物を含まないコイン電池用電極を作製した。

【0106】得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1mol/lの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質塩を含むエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液（混合

比 3 : 7) を用いた。電解液を含浸させた電極は、正極集電体上に置かれ、その上に同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータを積層する。さらに負極となるリチウム張り合わせ銅箔を積層し、絶縁パッキンで被覆された負極集電体を重ね合わせる。こうして作られた積層体は、かしめ機によって圧力を加えられ、密閉型のコイン型電池を得た。

【0107】 以上のように作製した電池を 0.1mA の定電流で電圧が 4.0V になるまで充電した。つづいて、0.1mA の定電流で放電を行ったところ、電圧は約 30 分で 0.8V まで急激に低下した。また、その直後に、0.1mA の定電流で充電を行ったところ、電圧は急激に上昇した。4.0V になった時点で、また再び、放電を行っても、0.8V まで急激に低下した。充放電において、実施例 1～6 において見られた電圧平坦部は確認できなかった。

【0108】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明は、活物質

として式 (1)、式 (2)、式 (4)、または式 (5) で表されるベンゼン環が隣接しているニトロキシラジカルを有する化合物を用いた新規な電池を提案したものである。これにより、電極活物質として重金属を含まない軽くて安全な元素から構成される電池を作製することを可能とするものであり、また、エネルギー密度が高く、高容量で安定性に優れた電池を実現できる。

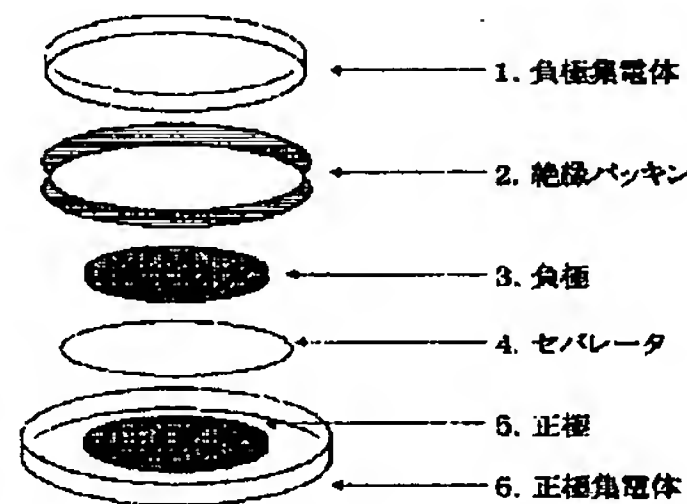
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電池の構成の一例を示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 入山 次郎
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 佐藤 正春
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK02 AK03 AK15
AK16 AK18 AL06 AL07 AL08
AL12 AL15 AL16 AL18 BJ03
5H050 AA08 BA16 BA17 CA05 CA07
CA08 CA09 CA11 CA19 CA20
CA22 CB07 CB08 CB09 CB12
CB20 EA09 EA24